

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190265

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01J 29/88

(21)Application number : 2000-386296

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI DEVICE ENG CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.2000

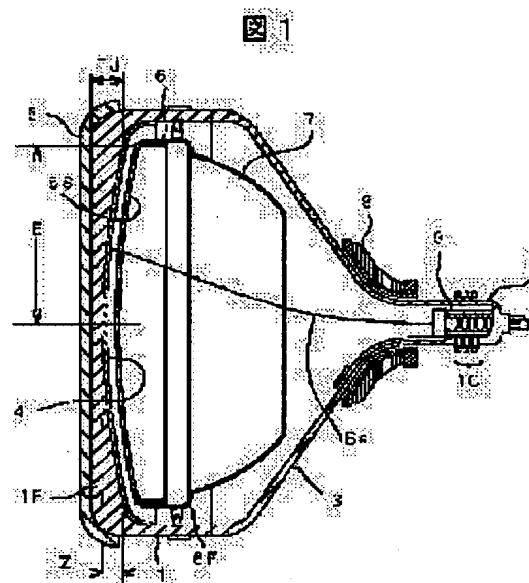
(72)Inventor : TANIGUCHI MASANORI
NISHIZAWA SHOKO
UCHIYAMA NORIKAZU
TOJO TOSHIO

(54) CATHODE-RAY TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode-ray tube of which a colored film is formed easily by suppressing coagulation of coloring matter in metal alkoxide liquid, and also of which the contrast is enhanced by improving the absorbance of the colored film.

SOLUTION: The cathode-ray tube comprises a panel portion for displaying an image, a neck portion for containing an electron gun, and a funnel portion for connecting the panel portion with the neck portion. In the tube, the outer surface on a panel has coloring matter for absorbing light selectively and a colored film including colloidal silica for dispersing coloring matter.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-190265
(P2002-190265A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 J 29/88

識別記号

F I
H 0 1 J 29/88

テーマコード(参考)
5 C 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-386296(P2000-386296)

(22) 出願日 平成12年12月20日 (2000. 12. 20)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233088

日立デバイスエンジニアリング株式会社

千葉県茂原市早野3681番地

(72) 発明者 谷口 真紀

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所ディスプレイグループ内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

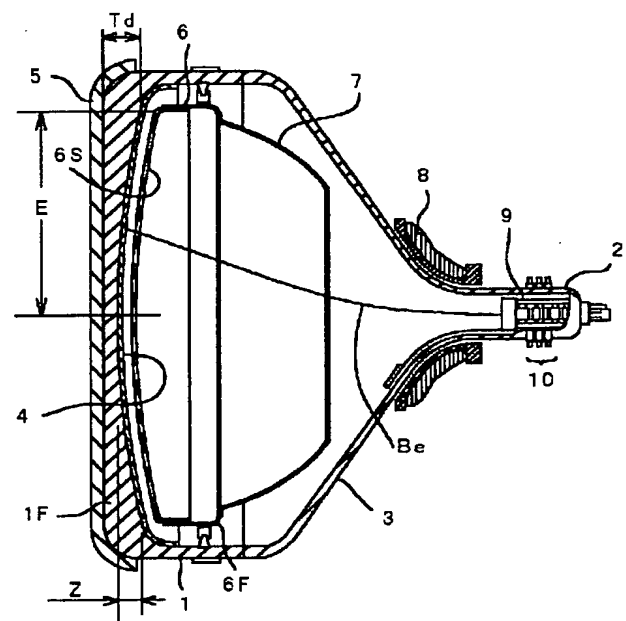
(54) 【発明の名称】 陰極線管

(57) 【要約】

【課題】色素の金属アルコキシド液中で凝集を抑制し、着色膜の形成を容易にする。また着色膜の吸光度を向上させ、コントラストを向上させた陰極線管を提供する。

【解決手段】カラー陰極線管は画像を表示するパネル部と電子銃を内包したネック部とパネル部とネック部とを連結するファンネル部とから成っている。パネルは外表面に色選択的に光を吸収する色素と色素を分散させるためのコロイダルシリカとを含む着色膜を備えている。

図 1



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内面に複数の蛍光膜を形成したパネル部と、電子銃を内包したネック部と、前記パネル部とネック部を連結するファンネル部とからなる陰極線管であって、

前記パネルは前面に顔料と SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 のうちの少なくとも1種の微粒子とを含む膜を有することを特徴とする陰極線管。

【請求項2】 請求項1において、前記パネルの外面は対角方向の等価曲率半径が10,000mm以上であることを特徴とする陰極線管。

【請求項3】 請求項1において、前記膜の視感透過率は85%以下であることを特徴とする陰極線管。

【請求項4】 内面に複数の蛍光膜を形成したパネル部と、電子銃を内包したネック部と、前記パネル部とネック部を連結するファンネル部とからなる陰極線管であって、

前記パネルは前面に薄膜を有し、前記薄膜は顔料と SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 のうちの少なくとも1種の微粒子とを含む着色層と、導電層と、保護層とからなることを特徴とする陰極線管。

【請求項5】 請求項4において、前記薄膜は顔料層の膜厚が80nm～300nm、導電層の膜厚が15～50nm、保護層の膜厚は50～140nmであることを特徴とする陰極線管。

【請求項6】 請求項5において、前記薄膜の視感ヘイズは1.5%以下であることを特徴とする陰極線管。

【請求項7】 請求項5において、前記保護層はシリカ層であることを特徴とする陰極線管。

【請求項8】 請求項5において、前記パネルの外面は対角方向の等価曲率半径が10,000mm以上であることを特徴とする陰極線管。

【請求項9】 請求項8において、薄膜は画面中央部の膜厚が画面周辺部の膜厚より厚いことを特徴とする陰極線管。

【請求項10】 画像を表示するパネル部と、電子銃を内包したネック部と、前記パネル部とネック部を連結するファンネル部とからなる陰極線管であって、

前記パネル部は前面に顔料と貴金属又は金属酸化物の微粒子とを含む顔料膜を有し、前記膜のシート抵抗が $10^{12}\Omega/\square$ 以上であることを特徴とする陰極線管。

【請求項11】 請求項10において、前記微粒子はAu、Ag、Pd、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、ITO、ATO、アンチモン酸化物、錫酸化物、酸化ニオブのうちの少なくとも1種であることを特徴とする陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、陰極線管に係り、特にコントラストを向上させた陰極線管に関する。

【0002】

2

【従来の技術】 陰極線管のガラス製外囲器は、画像を表示するパネル部と、電子銃を備えたネック部と、パネル部とネック部とを接続するファンネル部とからなっている。

【0003】 電子銃から発射された電子ビームはフェースプレート内面に形成された蛍光体層に射突して蛍光体を発光させる。フェースプレートのうち画素の形成された部分が画面である。高精細の画像を表示するため、蛍光体層のピッチを小さくしたカラー陰極線管が提供されている。画像の高精細化に伴ない、画像のコントラストの向上が求められるようになってきた。

【0004】 また、テレビ受像機の映像管やパソコンモニター管として、パネル前面を略平面にしたフラットパネル型のカラー陰極線管が広く採用されるようになった。画面をフラットにすることにより、画像の見易さを改善することができる。

【0005】 陰極線管のガラス製外囲器内部はほぼ真空状態になっているため、ガラス外囲器の各部位の板厚は大気圧に耐えられるような値に設定してある。特に、フラットパネル型の陰極線管のフェースプレートは、周辺部分の板厚が中央部分の板厚に比べ厚くなっている。

【0006】 そのため、フェースプレートに表示される画像の輝度は、フェースプレートの中央部分に比べ、周辺部分で低下する。さらに、画面周辺では画面中央よりも蛍光体の重量が小さくなるので、さらに輝度が低下する。周辺部の輝度低下を防ぐために透過率が70%以上のパネルを使用している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、透過率の高いパネルを使用すると、画像のコントラストが劣化する。

【0008】 画像のコントラストを向上させるために、パネル前面に着色膜を形成して分光透過率を調整する技術が知られている。着色膜はゾルーゲル法を用いて形成されることが一般的に知られている。たとえば、パネル前面に金属アルコキシド、アルコール、水、色素の混合液を塗布し、その後焼成することにより、着色膜が形成される。

【0009】 色素は金属アルコキシド液中で凝集し易いため、金属アルコキシド液中での色素の分散を長時間維持することが難しかった。パネル面上に凝集した色素が存在すると、凝集した色素により光が散乱して、透明性が損なわれる。さらに凝集した色素により、画像がぼやける。

【0010】 一方、色素の凝集を抑制するために多量の分散剤を混合液に添加すると、着色膜が弱くなるという問題があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】 内面に複数の蛍光膜を形成したパネル部と、電子銃を内包したネック部と、前記

50

3

パネル部とネック部を連結するファンネル部とからなる陰極線管であって、パネル前面にゾルーゲル法を用いて着色膜を形成するにあたり、金属アルコキシド、色素、金属コロイド粒子、水およびアルコールを含む混合液をパネル前面に塗布し、焼成して着色膜を形成する。

【0012】また、内面に複数の蛍光膜を形成したパネル部と、電子銃を内包したネック部と、前記パネル部とネック部を連結するファンネル部とからなる陰極線管であって、パネル前面の着色膜は顔料と SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 のうちの少なくとも1種の微粒子とを含んでいる。

【0013】金属酸化物微粒子を含有した着色膜とすることで、凝集の少ない着色膜を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を、図面を参照して説明する。

【0015】図1は本発明に係わる陰極線管の要部構成を示す断面図である。

【0016】カラー陰極線管を構成するガラス製外囲器(バルブ)は、前側に配置されたパネル部1と、細長いネック部2と、パネル部1及びネック部2を接続するファンネル部3とからなる。

【0017】パネル部1は、前面のフェースプレート1Fと、ファンネル部に接続されるスカート部を備えている。ガラス基板であるフェースプレート1Fはその内面に画面(スクリーン)4を有し、外面に薄膜5を有している。画面4はブラックマトリクス層と赤、緑、青の蛍光体層により形成されている。

【0018】パネル部の内側には色選別のための電極構体が取付けられている。図1のシャドウマスク構体6は色選別のための電極構体である。シャドウマスク構体6はフェースプレート1F側に複数の電子ビーム通過孔を有するシャドウマスク6Sと、シャドウマスク6Sを保持するマスクフレーム6Fと、マスクフレーム6Fに固定されたスプリングとからなっている。スプリングはパネルの内側に設置されたスタッドピンに嵌め込まれる。

【0019】パネル部1とファンネル部3の結合部分の内側に内部磁気シールド7が設けられ、この内部磁気シールド7が外部磁界を遮蔽している。ファンネル部3とネック部2の結合部分の外側には偏向ヨーク8が配置されている。

【0020】陰極線管の管軸方向に細長いネック部2は *

	パネル外面	パネル内面
短軸方向: R_y (mm)	80000	1870
長軸方向: R_x (mm)	50000	1990
対角方向: R_d (mm)	57800	1950

【0031】またパネル中央部の板厚は11.5mm、対角方向に240mmの位置での板厚は25.3mmで

4

*電子銃9を内包している。電子銃9は3つのインライン配置されたカソードから3本の電子ビームBeをフェースプレート内面に向けて発射する。

【0021】電子銃9から放射された3本の電子ビームBe(図1には1本のみ示してある)は、偏向ヨーク8で所定方向に偏向された後、シャドウマスク6を通して蛍光膜に射突する。なお、ネック部2の外側には、ビュリテイ調整及びコンバーゼンス調整用のマグネット群10が配置されている。

【0022】前記構成によるカラー陰極線管の画像表示動作は、既知のカラー陰極線管における画像表示動作と同じであるので、このカラー陰極線管における画像表示動作については、その説明を省略する。

【0023】外面がフラットで内面に曲率をつけたパネルの場合は、中央部と周辺部のガラス板厚差が顕著になる。パネル外面の対角方向の等価曲率半径が10000mm以上になると、中央部と周辺部とで透過率の差が大きくなる。そのため、コントラストも画面中央部と周辺部で異なってくる。

【0024】フェースプレート中央部から周辺部迄の距離Eと、中央部と周辺部の管軸方向の距離(落ち込み寸法)Zによって、等価曲率半径REは、次式のように規定する。

$$RE = (Z^2 + E^2) / 2Z$$

非球面パネルは、対角軸上、長軸上、短軸上のパネル板厚差を独立に設定でき、フェースプレートの各部位で必要な輝度設定値ができる。図1の陰極線管は、フェースプレート外面の等価曲率半径がフェースプレート内面の等価曲率半径より大きいので、フェースプレート周辺部の板厚が中央部の板厚より厚い。

【0026】以下の各実施例では、画面の有効面が46cm、透過率が80%のセミクリアパネルを使用した。

【0027】このパネルの外面と内面の定義式を以下に示す。

$$Z_0(X, Y) = R_x - [\{ R_x - R_y + (R_y^2 - Y^2)^{1/2} \}^2 - X^2]^{1/2}$$

$Z_0(X, Y)$ は画面中央から(X, Y)の位置における画面中央からの落ち込み寸法を示す。

【0029】等価曲率半径は表1のようになる。

【0030】

【表1】表1 パネルの等価曲率半径

ある。

【0032】第1の実施例及び第2の実施例では、薄膜5は単層膜である。

【0033】図2は着色膜を形成するための工程を示した流れ図である。はじめに、パネル前面を洗浄し、パネル前面に付着した汚れを落とす。次にパネルを乾燥させた後、パネル表面の温度を 35 ± 1 ℃に調節する。適正な温度に保ったパネルの前面に混合液1を回転塗布 (spinning coating) し、その後パネルを 160 ℃で40分 *

*間加熱し、混合液1を焼成して薄膜5を形成した。混合液を塗布するときのパネルの回転速度は 150 rpm、塗布時間は30秒である。

【0034】表2は着色膜を形成するための混合液1の組成である。この実施例では、色素として有機顔料 (以下、単に顔料という) を、混合液1として顔料液を使用した。

【0035】

【表2】表2 混合液1の組成 (wt %)

液		顔料液 a	顔料液 b	比較液 c	比較液 d
成分	有機				
	顔料				
	キナクリドンレッド	0.15	0.15	0.15	0.15
	フタロシアニンブルー	0.05	0.05	0.05	0.05
	γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0	0.5	0	0.5
	コロイダルシリカ	0.5	0.5	0	0
	テトラエトキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0
	エタノール	80	80	80	80
	純水	残	残	残	残

【0036】表2において、顔料液aが第1の実施例に係る顔料液であり、顔料液bが第2の実施例に係る顔料液である。

【0037】有機顔料はキナクリドンレッド及びフタロシアニンブルーを使用し、シランカップリング剤は γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した。有機顔料は、最小粒径が 30 nm、平均粒径が 50 nmである。顔料の粒径が大きくなると顔料膜表面の凹凸が大きくなるため、ヘイズが大きくなる。よって色素の粒径はレイリー散乱が起きる領域以下の大きさがよい。具体的には、 100 nm以下が好ましく、より好ましくは 70 nm以下の大きさにすると良い。また、有機顔料の平均粒径が 20 nm以上とすることで、有機顔料のアルコール液中での分散はコロイドによって良好に維持される。

【0038】夫々の顔料液はキナクリドンレッドを 0.15 wt %、フタロシアニンブルーを 0.05 wt %、テトラエトキシシランを 1.0 wt %、エタノールを 80 wt % 含み、残部は純水である。

【0039】比較液cは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びコロイダルシリカのいずれも使用していない。比較液dは分散剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 0.5 wt %使用した。一方、顔料液aは分散剤としてコロイダルシリカを 0.5

wt %使用した。また、顔料液bは分散剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 0.5 wt %、コロイダルシリカを 0.5 wt %使用した。コロイダルシリカの平均粒径は 30 nmである。

【0040】図3は顔料液aと顔料液bにおける界面動電位 (ζ 電位) とpHの関係を示す図である。図3からも解るように、シランカップリング剤を添加した顔料液bはシランカップリング剤を添加しない顔料液aと比べて、pHを変化させても顔料の ζ 電位の変化が少ない。つまり、シランカップリング剤を添加した顔料液bはpHの変動に対する耐性 (顔料の分散状態を維持すること) が向上した。通常シリコンアルコール液は酸性である。シランカップリング剤を添加すると、シランカップリング剤はコロイダルシリカや顔料液の表面を覆い ζ 電位の絶対値を大きくする。そのため、顔料液にシリコンアルコールを添加しても分散が壊れない。よって、金属酸化物であるコロイダルシリカ (SiO_2) とシランカップリング剤と併用したとき、さらに良好に顔料を分散させることができる。

【0041】表2の液を夫々パネル前面に塗布し、焼成して薄膜を形成した。膜厚dが 200 ± 20 nmになるように制御して着色膜を形成した。

【0042】表3は着色膜の特性を比較した表である。

【0043】

【表3】表3 着色膜の特性比較

膜 検査項目	顔料膜 e (実施例 1)	顔料膜 f (実施例 2)	比較膜 g	比較膜 h
555nmの波長の吸光度	0.162	0.175	0.128	0.135
ピーク(577nm)吸光度	0.195	0.210	0.149	0.155
視感ヘイズ(%)	1.2	1.0	3.5	2.8
表面粗さ(nm)	70	65	81	78
-50~50℃の温度サイクル10回後の視感ヘイズ(%)	1.3	1.0	4.1	3.2
屈折率	1.59	1.73	1.50	1.52

【0044】比較膜g、比較膜hはそれぞれ比較液c、比較液dを用いて製造した膜である。また顔料膜e、顔料膜fはそれぞれ顔料液a、顔料液bを用いて製造した膜である。

【0045】コロイダルシリカを含む顔料膜eは表2の全ての項目で改善されている。コロイダルシリカとシランカップリング剤を併用することで、さらに表3の全ての項目で改善することができる。

【0046】まず、比較膜と顔料膜との吸光度(555nmの波長)特性を比べる。

【0047】顔料膜eの吸光度(555nmの波長)は、比較膜gと比べて0.034大きく、比較膜hと比べて0.027大きい。また、顔料膜fの吸光度(555nmの波長)は、比較膜gと比べて0.047大きく、比較膜hと比べて0.040大きい。顔料膜e及び顔料膜fは吸光度が大きいため、その膜厚を薄くでき、膜強度が強くなる。

【0048】次に、比較膜と顔料膜とのピーク吸光度(577nmの波長)特性を比べる。

【0049】顔料膜eのピーク吸光度(577nmの波長)は、比較膜gと比べて0.046大きく、比較膜hと比べて0.040大きい。また、顔料膜fのピーク吸光度(577nmの波長)は、比較膜gと比べて0.061大きく、比較膜hと比べて0.055大きい。顔料膜e及び顔料膜fはピーク吸光度が大きいため、膜の波長選択吸収効果が大きくなり、コントラストが向上する。また顔料膜の膜厚を薄くすることができる。

【0050】図4は顔料液へのコロイダルシリカの添加量と、顔料膜のピーク吸光度(577nmの吸光度)の

特性図である。

【0051】コロイダルシリカを添加しない場合(比較膜h)のピーク吸光度は0.155%であった。コロイダルシリカの添加量が0.5wt%以上のときのピーク吸光度は0.21%になり、吸光度が飽和した。

【0052】顔料と同種の電荷を持つコロイダルシリカを添加することで、電荷の反発により顔料を分散させている。この作用により、顔料液及び顔料膜の状態で顔料の凝集を少なくすることができる。その結果、顔料膜中の空隙が減少し、顔料膜が細密充填構造に近くなる。

【0053】顔料膜中の空隙が減少したことにより、顔料膜の膜厚の200nm当たりの吸光度が上昇する。そのため、顔料膜の膜厚を薄くすることができる。

【0054】コロイダルシリカの粒径は顔料の粒径の1~1/20の大きさが良い。本実施例で使用したコロイド粒子の直径(粒径)は1~100nmである。コロイド粒子が顔料粒子間に入り込むことで、コロイド粒子の電氣的反発力により顔料同士が接触及び凝集することを防ぐことができる。コロイダルシリカを混合液に添加することで、顔料の分散を長時間にわたって維持できる。つまり、帯電性の物質を顔料液に添加したため、良好に顔料が分散する。また、顔料の分散が長時間維持できるので、塗布液の攪拌作業を減らすことができる。

【0055】また、選択的に波長を吸収する顔料膜の視感透過率は85%以下が必要である。視感透過率が85%を超えると、選択的に波長を吸収する効果が小さく、画像のコントラストを向上できない。顔料膜eの視感透過率は82%であった。この理由は、顔料の凝集が少なくなり、顔料膜が細密充填構造になったためである。

【0056】一方、比較液cを用いて製造した膜の視感透過率を82%にするためには、膜厚が380nm必要だった。

【0057】次に、比較膜と顔料膜との表面粗度及び視感ヘイズの関係を比べる。

【0058】顔料膜eの表面粗さは、比較膜gと比べて平均値で11nm小さく、比較膜hと比べて平均値で8nm小さい。また、顔料膜fの表面粗さは、比較膜gと比べて平均値で16nm小さく、比較膜hと比べて平均値で13nm小さくできる。表面粗さはJIS（日本工業規格）B0601に従って、10点の平均粗さRzを測定した。評価長さは約2.5mmである。

【0059】図5は表面粗さと視感ヘイズの関係を示す図である。視感ヘイズを小さくすることで、画像のにじみを抑制でき、かつコントラストを向上できる。顔料膜e及び顔料膜fは視感ヘイズを1.5%以下にすることができた。また、顔料膜e及び顔料膜fは表面粗さを7 *

$$\text{視感ヘイズ(\%)} = \frac{\int_{380}^{780} T_d(\lambda) \times S(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} T_i(\lambda) \times S(\lambda) d\lambda} \times 100 \quad \text{式1}$$

【0064】ここで、 $T_d(\lambda)$ は拡散透過率、 $T_i(\lambda)$ は積分透過率、 $S(\lambda)$ は比視感度を示す。

【0065】比較膜g及び比較膜hは顔料が凝集しているため、顔料の実質的な粒径が大きくなっている。そのため比較膜表面の凹凸が大きくなり、視感ヘイズを増大させている。

【0066】一方、顔料膜e及び顔料膜fはコロイダルシリカ含むため、顔料液の顔料の粒径を小さくすることで、顔料膜表面の凹凸を減少させることができ、視感ヘイズを減少させることができる。

【0067】次に、比較膜と顔料膜との温度変化試験をした後の視感ヘイズを比べる。

【0068】図1において、薄膜5の膜厚を厚くすると、薄膜にクラックが生じる。薄膜にクラックが存在すると、薄膜の機械的強度が弱くなる。また薄膜がコントラストを向上させるための着色膜の場合、薄膜のコントラストの効果が低下する。

【0069】温度変化試験をした後の視感ヘイズは温度変化試験前と比べて、比較膜gで0.6%、比較膜hで0.4%夫々劣化した。一方、顔料膜eは0.1%劣化し、顔料膜fは劣化しなかった。温度変化試験は24時間毎に-50～50℃の温度サイクルを10回繰り返す試験である。

【0070】図6は顔料膜の膜厚と-50～50℃の温度サイクルを10回繰り返した後の視感ヘイズとの関係を示す図である。

【0071】線Aは顔料液aを用いて製造した膜の特

*0nm以下にすることができた。

【0060】従来技術では、平均粒径が50nmの有機顔料を使用して着色膜を形成しても、有機顔料が部分的に凝集してしまうため、有機顔料の粒径が180nm程度まで大きくなった。そのため顔料膜の表面粗さが大きくなっていた。

【0061】着色膜の表面粗度が小さくなったため、顔料膜eの視感ヘイズは、比較膜gと比べて2.3%、比較膜hと比べて1.6%小さくなっている。また、顔料膜fの視感ヘイズは、比較膜gと比べて2.5%、比較膜hと比べて1.8%優れている。着色膜による光の散乱が少ないので、画像がぼやけることを抑制でき、鮮明な画像を表示することができる。

【0062】視感ヘイズは式1により求めた。

【0063】

【式1】

性、線Bは比較液dを用いて製造した膜である。膜厚はそれぞれ175～400nmまで変化させた。

【0072】比較液dを用いて製造した膜は、膜厚が175nmのときヘイズが2.5%、膜厚が400nmのときヘイズが6.9%であった。膜厚を255nm変化させたときのヘイズの変化は4.4%であり、膜厚が大きくなるにつれて、温度変化試験後のヘイズが大きくなる。

【0073】これに対し、顔料液aを用いて製造した膜は、膜厚が175nmのときヘイズが0.9%、膜厚が400nmのときヘイズが2.1%であった。膜厚を255nm変化させたときのヘイズの変化は1.2%であり、膜厚の増大と共に温度変化試験後のヘイズが大きくなるものの、その変化率は小さい。例えば、膜厚が300nmの膜の温度変化試験後のヘイズは1.5%であり、実用上十分小さい値になっている。

【0074】コロイダルシリカを添加した顔料液は、コロイダルシリカとエトキシシランとの親和性が良いため、顔料粒子の隙間にエトキシシランが浸透しやすくなっている。さらにコロイダルシリカを含む顔料膜は顔料粒子が緻密に重なりあっている。そのため、顔料膜自体の強度が向上し、顔料膜のクラックを抑制できる。また、エトキシシランを加水分解、脱水縮合、焼成して得られるシリカにより、フェースプレートと顔料膜との接着力も向上する。

【0075】図7は顔料膜を形成したパネル表面の断面図である。フェースプレート1Fの表面に単層の薄膜5

Aがある。薄膜5Aはキナクリドンレッド及びフタロシアニンブルーからなる顔料51と、分散剤であるコロイダルシリカ52と、顔料粒子の隙間を埋めて顔料粒子を固着するシリカ53とにより構成されている。

【0076】実用的な強度の膜を得るためには、膜厚はできるだけ薄いほうが良い。しかし、顔料膜の膜厚が薄すぎると、十分な波長選択吸収効果を得ることができない。また、十分な波長選択吸収作用を得るために顔料液における顔料の濃度を高くすると、バインダ用のシリカ53に対する顔料51の比率(顔料/バインダ)が高くなり、膜の強度が低下する。このことから顔料膜の膜厚を80nmよりも薄く作することは難しい。

【0077】また顔料膜の膜厚を300nmよりも厚くすると、膜の強度が弱くなり、且つ膜表面に周期の大きな凹凸(うねり)ができるため膜厚が不均一になる。顔料膜の膜厚を300nm以下にすれば、膜厚が不均一になることで生じる画像の歪みを防止することができる。すなわち、顔料膜の膜厚は80nm~300nmが良い。

【0078】顔料膜の表面抵抗値は $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上であり、絶縁膜である。

【0079】顔料膜e及び顔料膜fは膜厚が200nm以下で、視感透過率が85%の膜である。したがって、顔料膜e及び顔料膜fはコントラストに優れ、且つ硬い膜である。

【0080】顔料膜の上に顔料膜を保護するためのシリカ膜を形成すると、顔料膜e及び顔料膜fより強固な薄膜を得ることができる。

【0081】また、本実施例ではSiO₂を主体にして説明してきたが、コロイダルシリカに代えて、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂等の金属酸化物微粒子(金属コロイド)でも顔料の凝集作用を抑制することができる。Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂等は絶縁性の金属酸化物微粒子であるが、コロイドであるため、コロイド粒子の表面に溶媒中に存在するイオンなどを吸着し、電荷を帯びている。ここで、分散質が金属又は金属酸化物のコロイドを金属コロイドという。さらに、Au(金)、Ag(銀)、Pd(パラジウム)等の金属微粒子及び、ITO(インジウム錫酸化物)、ATO(アンチモン錫酸化物)、アンチモン酸化物、錫酸化物、酸化ニオブ等の導電性の金属酸化物微粒子でも、顔料の凝集作用を抑制することができる。また分散剤は上記材料を2種以上合わせて使用してもよい。

【0082】Au、Ag、Pd、ITO、ATO等の導電性の微粒子を使用した時も、この微粒子の添加量が少ないため、図7に示すように導電性の微粒子52は着色

膜内に分散している。そのため顔料膜の表面抵抗値は $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上であり、絶縁膜である。

【0083】波長選択吸収の材料は、表1に記載の色素の他に、キナクリドン系顔料、ジオキサジンバイオレット等のジオキサジン系顔料、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、アッシドレッド、アゾメチンエロー、メタルコンプレックスアゾ系顔料(黄色)等を使用してもよい。また、カーボンブラック等の無機顔料を使用してもよい。これらの色素は単独でも、混合して使用してもよい。

【0084】また、表2のテトラエトキシシラン(シリコンアルコキシド)に代えて他の金属アルコキシドを使用してもよいが、シリコンアルコキシドを添加した膜は他の金属アルコキシドを添加した膜に比べ強度が強かった。

【0085】分散媒は表2のエタノールに代えて、メタノール等の低級アルコール、ジアセトンアルコール、イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ(=2-エトキシエタノール)等を使用してもよい。

【0086】第3の実施例及び第4の実施例では、薄膜5は多層膜である。

【0087】図8は多層膜を形成するための工程を示した流れ図である。

【0088】はじめに、パネル前面を洗浄し汚れを落とす。次にパネルを乾燥させ、パネル表面の温度を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節する。適正な温度に保ったパネルの前面に混合液1を回転塗布(スピンコート)し、その後パネル前面に塗布した混合液1を乾燥させて第1層を形成する。混合液を塗布するときのパネルの回転速度は150rpm、塗布時間は30秒である。第1層を形成した後、パネル表面の温度を $45 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節する。次に、第1層の上に混合液2を回転塗布し、その後パネル前面に塗布した混合液2を乾燥させて第2層を形成する。第2層を形成した後、パネル表面の温度を $45 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節する。その後、第2層の上に混合液3を回転塗布する。混合液2および混合液3を塗布するときのパネルの回転速度は150rpm、塗布時間は60秒である。混合液3を塗布した後にパネルを 160°C で30分間加熱し、第1層、第2層および混合液3を焼成して多層膜50を形成した。

【0089】混合液1は第1の実施例と同じ比較液及び顔料液を使用した。

【0090】表4は導電層を形成するための混合液2の組成である。

【0091】

【表4】表4 導電膜形成用液の組成

成分	濃度 (wt %)
Ag, Pd	1.0
エタノール	90
純水	残

【0092】導電膜形成用液には導電性の粒子として、銀 (Ag) とパラジウム (Pd) の粒子を添加してある。銀とパラジウムの平均粒径は20nmである。

【0093】表5はシリカ層を形成するための混合液3

*の組成である。混合液3にはシリコンアルコキシド液を使用した。

10 【0094】

【表5】表5 シリコンアルコキシド液の組成

成分	濃度 (wt %)
テトラエトキシシラン	1.0
エタノール	80
硝酸	0.05
純水	残

【0095】シリコンアルコキシド液は、テトラエトキシシランを溶媒であるエタノールに溶解し、硝酸、水を加えることで、加水分解反応および脱水縮合反応をおこしシロキサン結合する。その後焼成して、シリカ層を形成する。

【0096】顔料層の膜厚は 200 ± 20 nm、導電層の膜厚は 25 ± 5 nm、シリカ層の膜厚は 75 ± 5 nm ※

※になるように制御して薄膜を作成した。

【0097】表6は比較液c, dを用いて作った比較膜k, lと顔料液a, bを用いて作った多層膜i, jとの特性の対比である。多層膜iが第3の実施例、多層膜jが第4の実施例である。

【0098】

【表6】表6 3層膜の特性比較

膜 検査項目	多層膜 i (実施例 3)	多層膜 j (実施例 4)	比較膜 k	比較膜 l
視感ヘイズ (%)	1.5	0.4	3.2	3.3
視感反射率 (%)	1.3	0.9	2.5	2.2
表面粗さ (nm)	60	53	78	71
強度	7H	9H	6H	6H
表面抵抗値 (Ω/\square)	820	600	1100	1030

【0099】図9は本発明の多層膜である薄膜5Bの構成を示す断面図である。

【0100】パネルガラスの上に形成した薄膜5は、顔料層501と、導電層502と、保護層503とを含んで構成されている。

【0101】顔料層は実施例1の顔料膜と同じ構成になっており、キナクリドンレッド及びフタロシアニンプールからなる顔料51と、分散剤であるコロイダルシリカ52と、顔料粒子の隙間を埋めて顔料粒子を固着するシリカ53とにより構成されている。

【0102】第2層は金 (Au) 及びパラジウム (P

40 d)の微粒子をバインダであるシリカによって固着している。

【0103】保護層503である第3層は、シリコンアルコキシド液を加水分解反応および脱水縮合反応させて形成したシリカ層である。

【0104】第1層である顔料層501の膜厚d1が80nm~300nmの場合、光学特性と低抵抗の観点から、第2層の膜厚d2は15~50nm、第3層の膜厚d3は50~140nmが好適である。

50 【0105】また導電層502の膜厚d2は25nmである。実用的な導電層の膜厚d2は15~35nmであ

る。

【0106】多層膜i及び多層膜jは視感ヘイズが1.5%以下になっている。

【0107】顔料層の上に導電層を形成したため、表面粗さは全体的に単層膜と比べて小さくなっている。多層膜の表面粗度が小さくなったため、多層膜iの視感ヘイズは、比較膜kと比べて1.7%、比較膜hと比べて1.8%小さくなっている。また、多層膜jの視感ヘイズは、比較膜kと比べて2.8%、比較膜hと比べて2.9%優れている。視感ヘイズが小さいので、画像がぼやけることを抑制でき、鮮明な画像を表示することができる。好ましくは、視感ヘイズを1.0%以下がよい。

【0108】一般に、光吸収性をもつ膜は、第m層目の膜厚を d_m 、複素屈折率を $n_m - i \times k_m$ ($m = 1, 2, 3 \dots$) で表せる。ここで、 n_m は屈折率、 k_m は減衰係数である。

【0109】多層膜は、パネル側から、第1層、第2層、第3層の順番で積層されている。パネルに接している第1層は選択的に波長を吸収する顔料層である。顔料層の上に形成された第2層は導電層である。導電層の上に形成された第3層は薄膜を保護するためのシリカ層である。第1層の屈折率 n_1 と、第2層の屈折率 n_2 と、第3層の屈折率 n_3 とは、 $n_3 < n_2 < n_1$ の関係にある。

【0110】特に、発明者等は、顔料層、導電層、低屈折率層の3層構造では、第1層と第2層との屈折率を規定することで、コントラスト機能と低反射の両方を良好に実現できることを見出した。

【0111】図10は第1層と第2層の屈折率の差と、視感反射率との関係を示す図である。線11は第1層の顔料層の膜厚 d_1 が100nm、線12は顔料層の膜厚 d_1 が150nm、線13は顔料層の膜厚 d_1 が200nm、線14は顔料層の膜厚 d_1 が300nmのときの視感反射率である。なお、第2層の膜厚 d_2 は25nm、第3層の膜厚 d_3 は75nmである。導電層の複素屈折率は555nmにおいて、 $1.47 - 0.43i$ である。

【0112】視感反射率を下げるためには $n_1 - n_2$ (第1層の屈折率 n_1 と第2層の屈折率 n_2 との差) > 0とすれば良い。さらに $n_1 - n_2$ の値を0.1~0.6の範囲で選択することで、各膜厚における最も低い視感反射率を得ることができる。

【0113】また、例えば、第2層に屈折率の高いITOを用いた場合、第1層である着色膜にITOよりも屈折率の高い物質の微粒子を分散させて、着色層の屈折率と導電層の屈折率の差を0.1~0.6の範囲に制御すれば視感反射率を低くすることができる。つまり、顔料層に、導電層を形成する物質よりも屈折率の高い物質を分散させることで、視感反射率を低くすることができ

る。本発明により着色層の屈折率を導電層の屈折率より大きくすることが可能となった。

【0114】また、着色層の屈折率は、顔料層に含まれる高屈折率微粒子の含有量を調節することにより、容易に調節できる。特に、顔料層は、顔料の分散を良好にするコロイダルシリカと、屈折率を高くするATO微粒子またはITO微粒子等の導電性微粒子とを含むことで、波長の選択的吸収ができ且つ視感反射率を低くすることができる。

【0115】図11は内面からの反射率と波長の関係を示す図である。顔料膜f上に保護膜(シリカ膜)を形成した2層膜と、多層膜jである3層膜の内面反射率を比較した。400nm~800nmの間において、2層膜の内面からの反射率は4~6%の間で推移しており、550nmで最も高くなる曲線を描いている。一方、3層膜の内面からの反射率は2~2.5%の間で推移している。つまり、可視光領域において、本実施例の3層膜は2層膜よりも内面からの反射を抑制できる。なお、上述の反射率は正反射際の反射率である。また、反射率は試料面に垂直な線から5度離れた角度から光を入射し、垂直な線から反対側に5度離れた場所から検出した。

【0116】多層膜iの表面抵抗は $820\Omega/\square$ 、多層膜jの表面抵抗は $600\Omega/\square$ であり、何れの膜も比較膜kおよび比較膜lの表面抵抗より小さくできた。また表面抵抗が十分に小さいので、陰極線管のパネル前面側への漏洩電磁波を軽減することができる。

【0117】多層膜iは比較膜k及び比較膜lより顔料層の表面粗さ(凹凸)が小さいため、導電層の導電パスの切断を防止することができる。そのため多層膜iは比較膜k及び比較膜lよりも表面抵抗を小さくすることができる。多層膜jは、多層膜iより顔料層の凹凸が小さいため、多層膜iよりも均一な厚さの導電層を形成できる。よって多層膜jは多層膜iよりも表面抵抗を小さくすることができる。

【0118】上述の実施例の導電性微粒子は平均粒径が20nmであるが、実用的には導電性微粒子の平均粒径は2~35nmあればよい。また導電性微粒子として、金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)等の貴金属微粒子の他に、導電性の金属酸化物微粒子、例えばITO、ATOでもよい。また、導電層は導電性の微粒子を固着して形成しているので、下層の顔料層の表面が粗くても、導電層の上側表面の粗さを顔料層に表面粗さより小さくすることができる。

【0119】薄膜の強度はJIS K5400の鉛筆硬度試験に従って評価した。

【0120】多層膜iの強度は7H、多層膜jの強度は9Hであり、比較膜k及び比較膜lよりも強い膜である。

【0121】上記実施例における膜厚は10箇所を測定し、その平均値をとった。

17

【0122】導電層と保護層は蒸着により形成してもよいが、この場合導電層と保護層は顔料層の凹凸の影響を大きく受ける。

【0123】保護層は弗化マグネシウム(MgF)、弗化カルシウム(CaF)を使用してもよい。

【0124】画像のコントラストを更に向上させるために、着色されたパネルガラスを使用してもよい。

【0125】図12はフラット型陰極線管のパネル部の一部断面図である。

【0126】図12のパネルは図1のパネルと同じである。

【0127】パネル1は画面の外表面に薄膜17を形成してある。薄膜17は、画面中央部の板厚 T_c が画面周辺部の板厚 T_d よりも薄くなっている($T_c < T_d$)。

【0128】画面中央部における薄膜17の膜厚 F_c は画面周辺部における薄膜17の膜厚 F_d よりも厚い($F_c > F_d$)。つまり、画面中央部と画面周辺部とで薄膜17の膜厚が異なっている。図12に示す薄膜17の構成とすることで、画面中央部と画面周辺部とにおけるパネル板厚の差に起因するコントラストの差を補正することができる。

【0129】図13は薄膜17の厚さの分布を説明する図であり、薄膜17の等高線を示している。薄膜17の等高線はX軸方向に長軸、Y軸方向に短軸をもつ楕円形状になっている。なお、等高線が同心円状、縦長楕円形状になるように薄膜17を形成してもよい。

【0130】図14は薄膜17の厚さの変化を示す図である。薄膜17は画面中央部で最も厚く、画面周辺部で薄い。このように形成することで、画面中央部と画面周辺部での透過率の差及びコントラストの差を改善することができる。

【0131】画面をフラットにすることにより画像の見易さを改善することができる。また、透過率の高いパネルを使用した際の、コントラストを改善できる。

【0132】図15は、画面中央のパネルの板厚が画面周辺部のパネルの板厚より厚い陰極線管に形成する薄膜17の厚さの変化を示す図である。画面中央のパネルの板厚が画面周辺部のパネルの板厚より厚い陰極線管、例えば、特開平11-238481号に記載の陰極線管に、画面中央部の膜厚が画面周辺部の膜厚より薄い薄膜を形成することで、画面中央部と画面周辺部のコントラストの差を改善することができる。

【0133】上述の実施例においては、画像表示装置として陰極線管を用いたが、ELD(Electro-Luminescent Display)、PDP(Plasma Display Panel)、液晶

18

表示装置(Liquid Crystal Display)、VFD(Vacuum Fluorescent Display)、FED(Field Emission Display)に使用してもよい。

【0134】

【発明の効果】上述した構成とすることで、塗布液中の顔料の分散を長時間にわたって維持できる。また、本発明は膜厚の薄い着色膜を提供できる。さらに本発明は着色膜の吸光度を向上でき、着色膜による光の散乱を抑制できる薄膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる陰極線管の断面図である。

【図2】着色膜を形成するための流れ図である。

【図3】顔料液aと顔料液bの ζ 電位とpHの関係を示す図である。

【図4】顔料液へのコロイダルシリカの添加量と、顔料膜のピーク吸光度の特性図である。

【図5】表面粗さと視感ヘイズの関係を示す図である。

【図6】顔料膜の膜厚と24時間毎に $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ のサイクルを10回繰り返した後の視感ヘイズとの関係を示す図である。

【図7】顔料膜の断面図である。

【図8】多層膜を形成するための工程を示した流れ図である。

【図9】多層膜の構成を示す断面図である。

【図10】第1層と第2層の屈折率の差と、視感反射率の関係を示す図である。

【図11】薄膜を形成した陰極線管のパネル部の一部断面図である。

【図12】薄膜の厚さの分布を説明する図である。

【図13】薄膜の厚さの変化を示す図である。

【図14】薄膜の厚さの変化を示す図である。

【図15】薄膜の厚さの変化を示す図である。

【符号の説明】

1 パネル部

2 ネック部

3 ファンネル部

4 画面

5, 5A, 5B 薄膜

501 顔料層

502 導電層

503 保護層

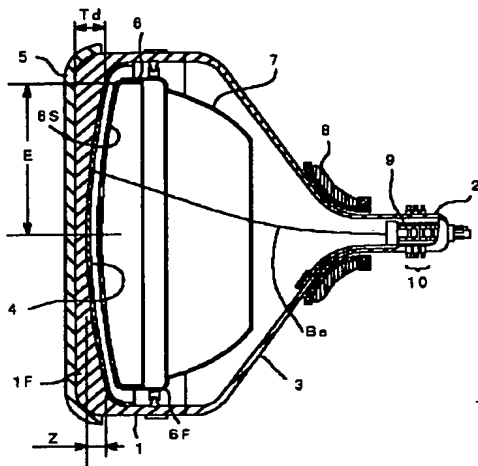
51 顔料

52 コロイダルシリカ

53 シリカ

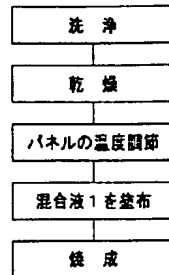
【図1】

図1



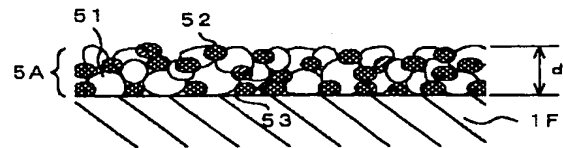
【図2】

図2



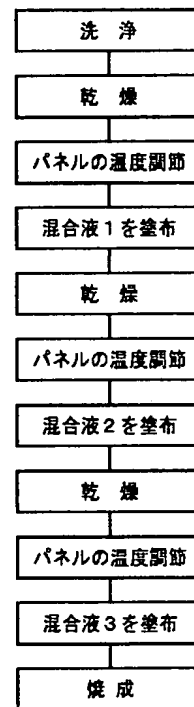
【図7】

図7



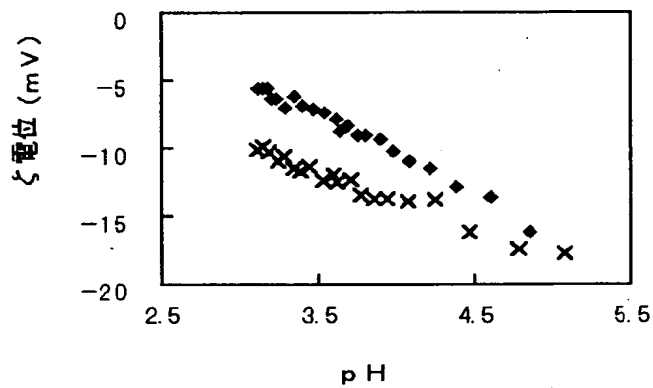
【図8】

図8



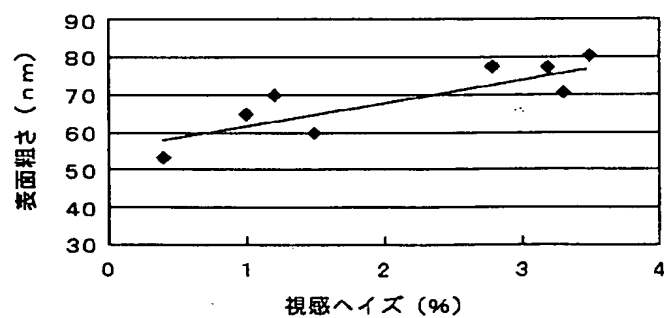
【図3】

図3



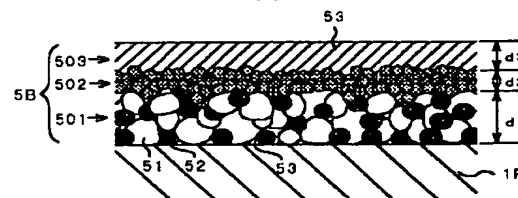
【図5】

図5



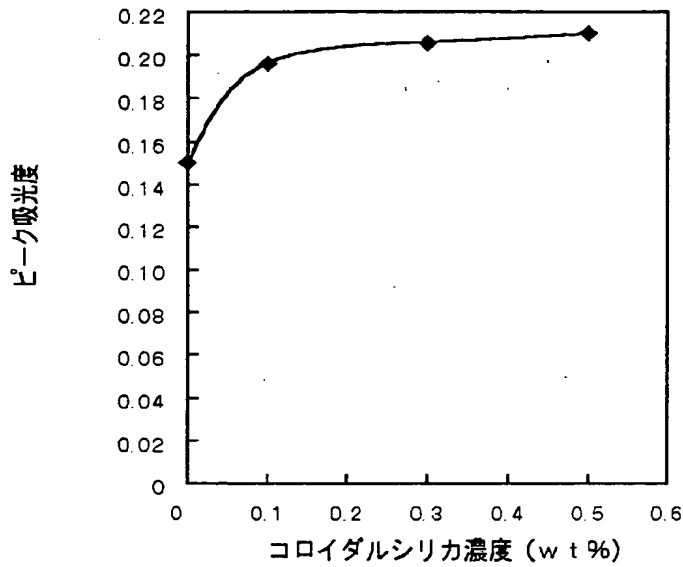
【図9】

図9



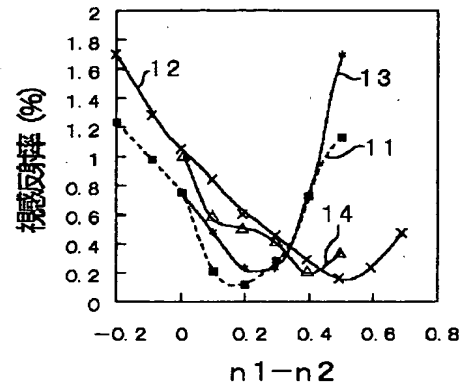
【図4】

図4



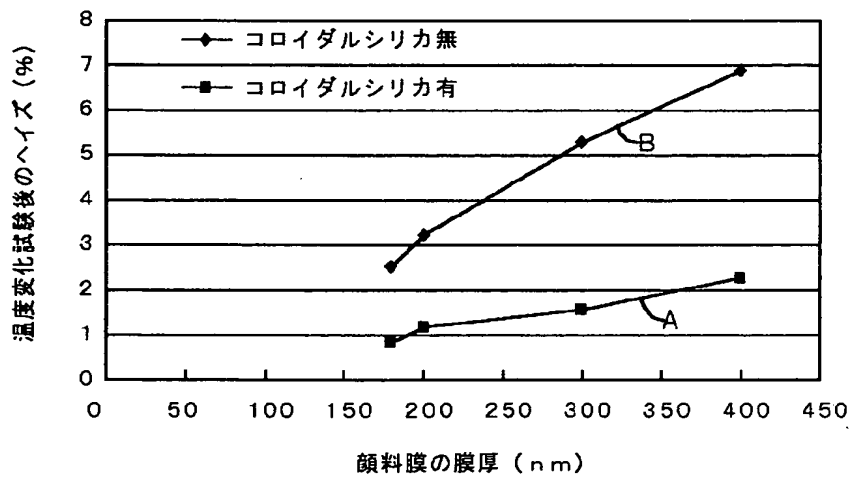
【図10】

図10



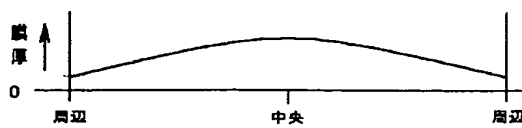
【図6】

図6



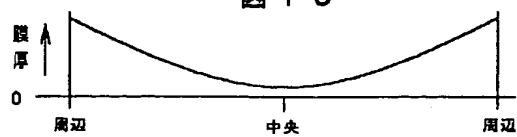
【図14】

図14



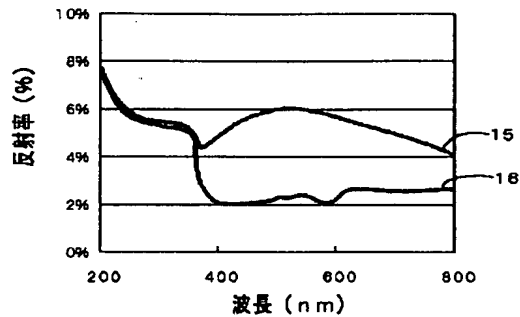
【図15】

図15



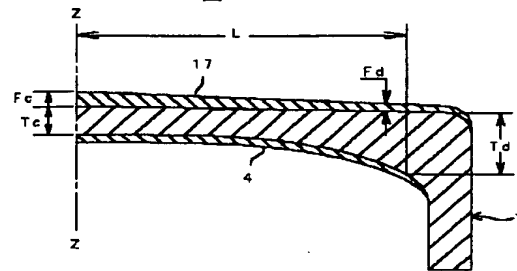
【図11】

図11



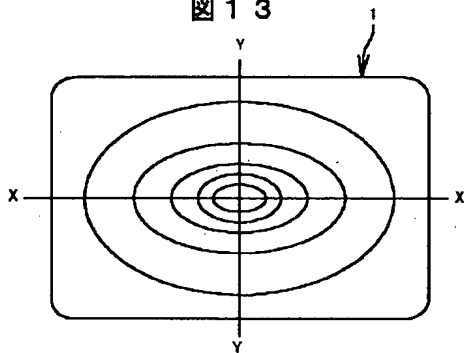
【図12】

図12



【図13】

図13



フロントページの続き

(72)発明者 西澤 昌紘
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所ディスプレイグループ内

(72)発明者 内山 則和
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所ディスプレイグループ内

(72)発明者 東條 利雄
千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイス
エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 5C032 AA02 DD02 DE01 DE03 DG01
DG02 DG04

THIS PAGE BLANK (USPTO)